

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-077158

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/66  
G01N 1/28  
G01N 27/62  
// G01N 21/31

(21)Application number : 11-247691

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 01.09.1999

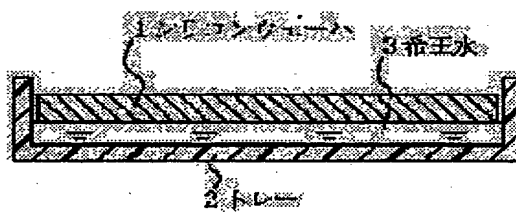
(72)Inventor : OGURO SHIZUO

**(54) ANALYZING METHOD OF METALLIC CONTAMINATION ON SURFACE OF SILICON WAFER****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve accuracy in analysis of metallic contamination, like platinum on a surface of a silicon wafer.

**SOLUTION:** A surface of a wafer 1 is dipped in a diluted aqua regia 3 made of aqua regia diluted in pure water for a given time, and the diluted aqua regia 3 is recollected.

The aqua regia 3 is vaporized to dried, solidified, and resolved in a nitric acid. Then, the metallic contamination on the surface of the silicon wafer 1 is analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) or atom absorption spectrometry(AAS).

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

10.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3439395

[Date of registration]

13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-77158

(P2001-77158A)

(43)公開日 平成13年3月23日 (2001.3.23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 21/66

H 0 1 L 21/66

2 G 0 5 9

G 0 1 N 1/28

G 0 1 N 27/62

V 4 M 1 0 6

27/62

1/28

X

// G 0 1 N 21/31

K

21/31

6 1 0 Z

審査請求 有 請求項の数7 O L (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平11-247691

(22)出願日

平成11年9月1日(1999.9.1)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 小黑 志津夫

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100082935

弁理士 京本 直樹 (外2名)

Fターム(参考) 2G059 AA01 BB16 CC20 DD01 EE01

KK10 MM03

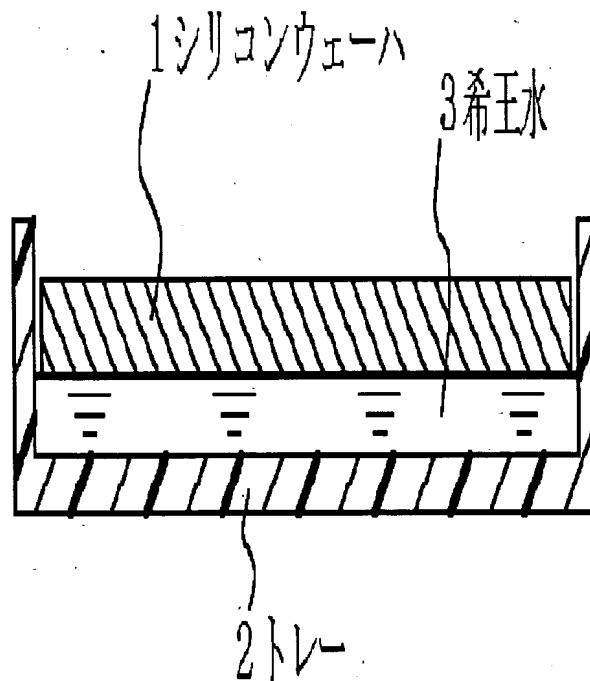
4M106 AA01 BA12 CA29 DH01 DH44

(54)【発明の名称】 シリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法

(57)【要約】

【課題】シリコンウェーハ表面の白金等の金属汚染分析精度を向上する。

【解決手段】シリコンウェーハ1表面を王水を純水で希釈して調製した希王水3に所定の時間接液した後、希王水3を回収し、これを蒸発乾固して硝酸等に再溶解し、誘導結合型プラズマ質量分析(ICP-MS)または原子吸光分析(AAS)でシリコンウェーハ1表面の汚染金属を定量する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンウェーハ表面を薬液に接液させて該薬液中に該シリコンウェーハ表面の金属汚染物質を溶解して回収し、前記薬液中の前記金属汚染物質濃度を定量分析するシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法において、前記薬液として純水で希釈した王水を使用することを特徴とするシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項2】 前記薬液の希釈王水中の37重量%塩酸(HCl)、70重量%硝酸(HNO<sub>3</sub>)、純水の体積比が3:1:x(ただし、xは2~8の正数)で表される請求項1記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項3】 前記薬液に前記シリコンウェーハ表面を接液させる際に、前記薬液を加温することを特徴とする請求項1記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項4】 前記薬液の前記加温温度が50~80℃である請求項3記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項5】 前記シリコンウェーハ表面の前記金属汚染物質が白金族元素金属である請求項1記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項6】 前記シリコンウェーハ表面の前記金属汚染物質が金および銅である請求項1記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

【請求項7】 前記薬液に前記シリコンウェーハ表面を接液させる際に、前記薬液または前記シリコンウェーハを超音波振動させることを特徴する請求項1記載のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリコンウェーハの金属汚染分析方法に関し、特にシリコンウェーハ表面の白金族元素を含む重金属の分析方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子工業分野では、半導体デバイスの微細化、高密度化に伴い、材料や製造プロセスに起因する汚染の低減が重要な課題となっている。特に、重金属汚染は半導体デバイスの性能を著しく劣化させるため極力排除しなければならない。そして、この問題を解決するために金属汚染検出のためのシリコンウェーハ表面の超高度分析が必要となっている。

【0003】従来シリコンウェーハ表面の金属汚染分析には弗酸等の酸(例えば特開平11?37992号公報等参照)で分解して回収する方法が採用されていたが、シリコンよりもイオン化傾向の小さい金(Au)、白金(Pt)、銅(Cu)等の金属が半導体装置に使用されるに従い、弗酸(HF)等の酸では、シリコンよりもイオン化傾向の小さい金属の分解回収が困難になってき

た。

【0004】シリコンウェーハ表面のシリコンよりもイオン化傾向の小さい金属による金属汚染分析の分解回収液には酸化力の大きな王水が使用され(例えば、特開平5?218164号公報、特開平5?226443号公報等参照)、効果を上げている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、シリコンウェーハ表面のシリコンよりもイオン化傾向の小さい金属の分析用の回収液として王水が用いられているが、この王水を使用した分析方法には次のような問題点があった。

(1)図3に示すように、王水4の自然反応による発泡が著しいため、気泡5がシリコン(Si)ウェーハ1の表面にとりつき、その箇所における金属の回収率が低下する。さらに、気泡5の滞留時間はSiウェーハ1面内ではばらつきがあるため、面内の回収が不均一なものとなる。このため、Siウェーハ1に付着した金属不純物の分析に関し、その分析精度は十分とは言えない。

(2)シリコンよりもイオン化傾向の小さく王水においても溶解しづらい白金族元素(Pt, Ir, Ru等)においては、放置時間を長時間にする必要があるが、王水の場合、その溶液の劣化が著しく、何度にも分けて回収操作する必要があり、回収時間と回収液量の増加による測定精度の低下をもたらしている。

【0006】本発明の主な目的の一つは、ウェーハ表面の汚染金属である白金族元素を含む重金属の精度の高く、回収時間の短時間化された分析方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、シリコンウェーハ表面を薬液に接液させて該薬液中に該シリコンウェーハ表面の金属汚染物質を溶解して回収し、前記薬液中の前記金属汚染物質濃度を定量分析するシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法において、前記薬液として純水で希釈した王水を使用することを特徴として構成される。

【0008】本発明の上記構成において、前純水で希釈した王水の各成分の37重量%塩酸(HCl)、70重量%硝酸(HNO<sub>3</sub>)、純水の割合は体積比で3:1:x(ただし、xは2~8の正数)で表される。純水の割合を示すxの値が2よりも小さくなると薬液の自然分解と発泡が起きやすくなり、またxが8よりも大きくなると白金族元素金属の溶解速度が低下するのでxは上記の範囲に保たれる。

【0009】前記薬液に前記シリコンウェーハ表面を接液させる際に、前記薬液を加温することによりシリコンウェーハ表面の汚染金属の溶解を促進でき、回収時間を短縮できる。加温の好ましい温度は50~80℃である。温度が80℃を超えると薬液の自然分解と発泡が起

きやすくなり、また温度が50℃より低くなると白金族元素金属の溶解速度が低下し、回収時間が増加する。

【0010】また、本発明では、前記薬液に前記シリコンウェーハ表面を接液させる際に、前記薬液または前記シリコンウェーハを超音波振動させることによりさらにシリコンウェーハ表面の汚染金属の溶解速度を高める効果がある。

【0011】このように回収液に希王水を用いることは、回収液の自然反応による発泡を抑え、気泡によるウェーハ面内の回収率の不均一化を抑えるという役目を果たす。さらに、加熱昇温することは、溶解しづらい元素においても、その溶解速度を増加し、短時間での回収が可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法について図面を参照して説明する。

【0013】図1は本発明の第1の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法を説明するための装置の断面図である。まず、分析するシリコンウェーハ1がちょうど収まる大きさのフッ素樹脂製のトレー2に37重量%塩酸(HCl)、70重量%硝酸(HNO<sub>3</sub>)と純水(H<sub>2</sub>O)の体積比3:1:4で混合した希釈王水溶液(希王水)3を適容量を入れ、この希王水3に表面が接液するようにシリコン(Si)ウェーハ1を静かに載せる。例えば、6インチウェーハの分析では5ml、8インチウェーハでは10ml程度の希王水3トレー2に入れる。

【0014】希王水3にシリコンウェーハ1を約5分間接液後、シリコンウェーハ1を取り除き、希王水3を回収する。

【0015】次に、この回収した希王水の溶液をホットプレート等を用いて蒸発乾固して液体成分を蒸発させ、その残渣を、適当な定容積の溶液に再溶解し、誘導結合型プラズマ質量分析(ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)や原子吸光分析(AAS: Atomic Absorption Spectrometry)等で分析する。

【0016】以下に、実際にシリコンウェーハ表面の金属汚染分析に適用した例を示す。

【0017】8インチSiウェーハ表面に白金(Pt)を $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度等しく付着させた白金汚染Siウェーハ試料を複数枚準備した。本試料を図1に示すように、HCl(37重量%):HNO<sub>3</sub>(70重量%):H<sub>2</sub>O=3:1:4の割合で混合した希王水をトレー内に10ml投入し、その上にウェーハの分析する面を下にして静かに載せる。その状態で5分間放置後、ウェーハを取り除き、残った希王水を回収した。

【0018】従来例として、回収操作時に使用する王水を希釈せず、つまり、37重量%HCl:70重量%HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O=3:1:0の割合(体積比)の濃王水を用いて同様の回収操作も行った。これらの回収操作後、ホットプレートを用いて蒸発乾固し、1重量%HNO<sub>3</sub>の0.5mlで定容積に再溶解した後、その溶液をICP-MSで分析した。

【0019】その結果、本発明の方法では、平均値= $1.18 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>、ばらつき $3\sigma = 0.10 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>(試料数10枚)の白金が検出された。一方、従来の方法では、平均値= $1.02 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>、 $3\sigma = 0.45 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>(試料数10枚)であった。

【0020】この様に、本発明の方法を用いることにより、測定ばらつきが少なく安定した結果が得られることがわかる。さらに、平均値を比較することにより、従来の方法に比べて回収量も向上していることがわかる。

【0021】本発明では、金属不純物を溶解回収するための回収液に希王水を用いているため、回収液の自然反応による発泡が少なくなる。従って、希釈していない王水(濃王水)を用いた場合のような、気泡による金属不純物の回収率のウェーハ面内不均一化が抑えられるという効果がもたらされ、さらに、回収率も向上する。

【0022】上記実施の形態では、希王水作成時の純水(H<sub>2</sub>O)の割合xを4としたが、x=2~8の値であれば同様の効果が得られる。また、回収液量や回収時の放置時間も上記の実施の形態の値に限定されるものではない。

【0023】さらに、再溶解用の溶液は純水、王水、HNO<sub>3</sub>、HCl、HF、HFとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混液等があげられるが、これらに限定されるものではない。

【0024】次に本発明の第2の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法について説明する。上記の第1の実施の形態では、希王水は加温していなかったが、本実施の形態では、希王水を昇温加熱した。図2は加温した希王水でシリコンウェーハ表面を処理する本発明の第2の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法を説明するための装置の断面図である。本図において、図1の構成全体をホットプレート6を用いて昇温加熱している。

【0025】以下に、実際にシリコンウェーハ表面の金属汚染分析に適用した例を示す。

【0026】上記の第1の実施形態と同様に、8インチSiウェーハ表面にPtを $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度等しく付着させた試料を複数枚準備し、本発明の方法による表面汚染量の分析例を示す。

【0027】本試料のPt汚染分析の前処理時における回収操作の際、図2に示すように、HCl(37重量%)、HNO<sub>3</sub>(70重量%)、H<sub>2</sub>O(純水)を体積比

で3:1:4の割合で混合して調製した希王水をトレー内に10ml投入し、トレーごと75℃に加熱昇温する。その上にウェーハの分析する面を下にして静かに載せ、その状態で一定時間放置後、ウェーハを取り除き、残った希王水を回収、分析する。回収から分析までの工程は上記の第1の実施の形態と同様である。

【0028】放置時間2分で回収処理を行った場合でも、平均値 $=1.16 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$ 、ばらつき $3\sigma = 0.12 \times 10^{12} \text{ atoms/cm}^2$  (試料数10枚) 検出され、5分間放置の前実施例と大差ない結果が得られた。

【0029】本実施の形態では、金属不純物の溶解回収時に昇温しているため、溶解速度が上昇するため、回収にかかる時間を短縮することができる。

【0030】上記第2の実施の形態では、回収時の昇温温度を75℃としたが、50～80℃でも同様の効果が得られる。また、加熱方法はホットプレートによるものに限定されるものではない。また、希王水作成時の純水(H<sub>2</sub>O)の割合xや回収液量、再溶解用の溶液も、上記第1の実施の形態と同様な条件が適用できる。

【0031】上記の実施の形態では、シリコンウェーハ表面の汚染金属として白金について説明したが、白金の他のIr, Os, Ru, RhやPdの白金族元素や金や銅等の重金属の分析にも適用できる。また上記の実施の形態において、シリコンウェーハまたは希王水を超音波振動させることにより、汚染金属の回収時間を短縮することができる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明ではシリコ

ンウェーハ表面の汚染金属を希釈した王水により回収して分析することにより、次のような効果を得ることができる。

(1) シリコンウェーハ表面から汚染金属を回収する際に、回収液が発泡しないために、シリコン表面から均一に汚染金属を回収でき、汚染金属の分析精度が向上する。

(2) シリコンウェーハ表面の白金族金属の汚染濃度の分析精度が向上する。

(3) 分析するシリコンウェーハと回収液の入った装置全体を加熱することにより、回収時間の短縮が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法を説明するための装置の断面図である。

【図2】本発明の第2の実施の形態のシリコンウェーハ表面の金属汚染分析方法を説明するための装置の断面図である。

【図3】従来の王水を使用してシリコンウェーハ表面の汚染金属を回収する分析方法を説明するための装置の断面図である。

【符号の説明】

- 1 シリコンウェーハ
- 2 トレー
- 3 希王水
- 4 王水
- 5 気泡
- 6 ホットプレート

【図1】

【図2】

【図3】

